

特許審査第三部 高分子 審査官 小野寺 務
TEL. 03(3581)1101 内線3455 FAX. 03(3592)6877

公開特許公報

特 許 願 (A) 特許法第38条第2項の
規定による特許出願

昭和46年11月2日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

繊維補強熱可塑性樹脂の製造法

特許請求の範囲に記載された発明の数... 2発明

2. 発明者

住 所 千葉市花園5-17-16

氏 名 早 賀 野 雄 外4名

3. 特許出願人 1/00

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

氏 名 (004) 旭硝子株式会社

代表取締役 倉 田 元 治

4. 代理人

住 所 (〒105) 東京都港区芝罘平町26 第2文成ビル

氏 名 (6553) 弁理士 元 橋 賢 1名

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通

(2) 図 面 1 通

(3) 委任状 1 通

(4) 願書副本 1 通

46 086729

明 細 書

1. 発明の名称

繊維補強熱可塑性樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 硝子繊維等の補強繊維に、

(A) 熱可塑性樹脂の集合体

(B) 上記(A)の集合体を部分的に溶解乃至は膨潤
させることが可能な比較的少量の溶剤

(C) 熱硬化性の樹脂単量体乃至は低重合体
を含むエマルジョンを含浸せしめ、次いでこ
れを乾燥して水分及び溶剤により(B)の溶剤の
一部乃至は全部を蒸発させ、(A)の熱可塑性樹
脂を相互に及び補強繊維に一体的に付着せし
めると共に(C)の熱硬化性樹脂単量体乃至は低
重合体を熱可塑性樹脂中に均一に分散せしめ
る事よくなる合成樹脂成形品を製造するため
の成形用素材の製造法。

2. 特許請求の範囲第1項に記載した方法によ
って製造された成形用素材を成形用模内に注

①特開昭 48-51971

④公開日 昭48.(1973) 7.2.

②特願昭 46-86729

②出願日 昭46(1971) 11. 2

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 ⑤日本分類

7166 37 250J1

給し、加圧加熱によつて熱硬化性樹脂に三次
元的架橋構造を形成させ、次いで冷却すると
よりなる繊維強化を含む合成樹脂成形品の
製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は補強繊維を含む熱可塑性樹脂成形品
を製造するための成形用素材の製造方法および
成形品の製造方法に関するものである。

従来、硝子繊維等の補強繊維を含む熱可塑性
樹脂の成形品を製造する場合、補強繊維と樹脂
を混合してペレットを生成させ、このペレット
を射出成形機等で成形することが行なわれてい
た。しかしこの方法では補強繊維の長さも強く
短いものに限られ、補強繊維の効果も充分で
はない。さらに、簡単な形状の製品例えば板状の
製品を製造する場合においても比較的長い補強
繊維を均一に含む熱可塑性樹脂板を製造する事
は容易でない。

本出願人は前に、充分長い補強繊維を使用し
ながら、熱可塑性樹脂を使用して任意の形状の

形態の補強繊維が均一に分散した成形品を製造する方法を説明した(特公昭48-4899号参照)。該発明は熱可塑性樹脂の重合体のエマルジョンにその重合体を部分的に溶解または影響させる事が可能な比較的少量の溶剤を添加して皮膜形成能力を付与する事によつて、補強繊維と樹脂を一体に結合せしめて薄板状成形用素材を製造する方法である。この成形用素材はそのまゝまたは型に入れ、加圧加熱することにより成形品を製造することができる。

しかしながら、該発明により製造された製品は場合によつては耐熱性の面で満足し得る程度の性質を有していない。特にポリ塩化ビニル系樹脂より製造された製品は樹脂自体の軟化温度と分解温度が近いため耐熱性が充分ではなく、熱変形温度が低く、熱間強度が低い欠点があった。この点を改良するために、本出願人は前に上記成形用素材に熱硬化性の樹脂単量体または低重合体を含浸させ、成形時の加圧加熱により熱硬化させて耐熱性のよい製品を製造する方法

(3)

見い出した。

本発明の方法を使用すれば硝子繊維にエマルジョンを含浸させて乾燥する従来の工程をそのまま使用して成形用素材を製造することができるのみならず、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂^が成形素材中に均一に分散しており、硝子繊維との接着もよく、強固に一体化した製品が得られる。

本発明において使用される熱可塑性樹脂には塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン等を単独に或は相互に或は更に他の成分と共に重合して得られる重合体がある。塩化ビニルを単独に或は酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、アクリロニトリル、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル等と共に重合して得られる塩化ビニル系の重合体は特に皮膜形成能に乏しく、軟化温度と分解温度の近接した重合体であり、本発明において有利に利用される。さらに、これ

(5)

を提案した(特願昭48-61988号参照)。これにより耐熱性の問題は解決されたが、この方法は従来の方法に比較して熱硬化性樹脂を含浸させる工程が必要である。従つて硝子繊維に重合体エマルジョンを含浸させて乾燥する工程とそれによつて製造した成形用素材に熱硬化性樹脂を含浸し乾燥^する工程が必要となり、類似した工程を2回行なう必要があつて製造工程が複雑である。さらに、熱硬化性樹脂を含浸した成形用素材は熱硬化性樹脂が成形用素材中に均一に分散しておらず、主として表面に多く中心部に少く分散している。これは表面の硬度が高いという性質等の長所をもつてはいるが、逆に二次加工を困難にする等の欠点も有している。

本発明者はこの問題を解決するために種々の研究検討を行なつた結果、前記溶剤を含有した熱可塑性重合体エマルジョン中に加熱により三次元的架橋構造を形成しうる熱硬化性の樹脂単量体または低重合体を溶解または分散させ、前記の方法によつて成形用素材を製造する方法を

(4)

らの重合体として通常市販のフタフタスが使用可能な事は勿論である。

本発明に使用される熱硬化性樹脂には、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアリルシブメレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性アクリル樹脂等の熱硬化性の樹脂単量体やそれらの混合物または低重合体や低共重合体がある。使用上の便利さからみて水溶性フェノール樹脂、水溶性ユリア樹脂、水溶性エポキシ樹脂等の水溶性の樹脂が特に好ましい。水溶性の樹脂であれば樹脂エマルジョンに容易に添加でき、エマルジョンの安定性も大きく阻害されることがない。しかも、熱可塑性樹脂と均一に混合され、熱硬化性樹脂が偏在することがない。勿論、非水溶性の熱硬化性樹脂を樹脂エマルジョン中に分散させて用いることもできる。この場合、乳化剤をさらに必要とするため耐熱性等の熱的性質の面からみてあまり好ましいことではないが通常の使用にはさしつかえない。

(6)

熱硬化性樹脂は一般的に耐薬品性、耐水性があまりよくない。しかし本発明の方法で製造された製品は熱硬化性樹脂が表面に偏在することなく樹脂中に均一に分散しているため、熱硬化性樹脂の欠点が充分にカバーされる。例えば耐薬品性の大きい塩化ビニル系樹脂の場合、熱硬化性樹脂のために耐薬品性が低下することは少ない。さらに二次加工の場合も熱硬化性樹脂が均一に分散しているため二次加工性が低下することもない。

熱硬化性樹脂の量は製品の二次加工性を低下せしめないようにするために製品中に約1〜30重量部、好ましくは5〜20重量部が適当であるが、原料や製品の種類によつてはこの範囲外でもつてもよい。

本発明の方法を製造工程に沿つてさらに詳しく説明する。

塩化ビニル系樹脂などの熱可塑性樹脂とその重合体を部分的に溶解または膨潤させることが可能な比較的少量の溶剤と熱硬化性の樹脂単量

(7)

ると同時に熱硬化性樹脂が三次元的架橋構造を形成した成形品を製造することができる。また、この成形用素材のシート状のものを2枚以上重ね合わせて加圧加熱し厚い成形品を得ることもでき、さらにまた表面を他の樹脂でコートすることもできる。塩化ビニル系樹脂の加熱加圧の場合には120〜200℃の温度、好ましくは170〜190℃の温度、および5〜150 kg/cm²の好ましくは80〜120 kg/cm²の圧力が採用される。

以下、本発明の方法を使用した実施例を示すが本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

実施例1

全固形分48部(重量部)の塩化ビニル樹脂フアツクスを全固形分量に換算して100部とり、これに水溶性ユリア樹脂(固形分48部又は70部)の固形分に換算して5〜25部を加えて十分に混合する。この混合エマルジョンにさらに有機錫系安定剤8部、キシレン10

(8)

部または低重合体とを主成分とするエマルジョンを製造する。このエマルジョン中には必要に応じて熱硬化性樹脂用の硬化剤や硬化促進剤、界面活性剤等の乳化安定剤、樹脂安定剤、可塑剤、着色剤等の配合剤が配合されている。溶剤としてはベンゼン、トルエン等の炭化水素、二酸化エタン、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素、アセトン等のケトン、酢酸ブチル等のエステル類、ジオキサン、THF等のエーテル類、メタレン、酢酸ビニル等の熱可塑性樹脂の重合性単量体等がある。この溶剤によつて重合体粒子に皮膜形成能力を与え均一に一体的に結合された素材材料を作り得るようになる。

硝子繊維等の無機繊維、合成繊維、天然繊維等の補強繊維のマットやロービングその他の上に配合エマルジョンを含浸させ、乾燥して水や溶剤の一部または全部を除去する。これによりシート状、ペレット状その他の形状の成形用素材が製造される。この成形用素材に加圧加熱等の処理を行つて熱可塑性樹脂が十分にゲル化する。

(9)

9、乳化剤0.8部、水10部をホモミキサ-で約20分間混合乳化した溶剤エマルジョンを加えて充分混合する。この場合2部程度までのユリア樹脂硬化剤(NH₄Cl等)を添加してもよい。この混合エマルジョンを硝子繊維ナロブドストランドマットに硝子繊維含有量が25部になるように含浸させ、100℃の熱分中で約30分乾燥して硝子繊維補強塩化ビニル樹脂素板を得る。

このようにして得られた硝子繊維含有量25部程度の素板を3枚重ねて180〜190℃80〜50 kg/cm²で8〜18分間成形すると厚さ約3mmの硝子繊維補強塩化ビニル樹脂硬質板を得る。この板の熱的性質を見ると第1表のようになり、熱可塑性樹脂を含まないものに比較して明らかに熱的性質の向上が見られた。また400時間の促進曝露試験においてユリア樹脂10〜15部添加のものは耐蝕性の向上が認められた。さらにこの板は190℃に加熱しての90度角の折り曲げ加工が可能であり、さらに

(10)

特開第48-51971 (公)

200℃に加熱して2枚の板を熱圧すること
もできた。

この硬質板は塩化ビニル樹脂中にユリア樹脂
が均一に分散しているのユリア樹脂の欠点で
ある耐水性・耐薬品性も塩化ビニル樹脂によつ
て改善され、沸騰水中でも安定であり、耐酸性・
耐アルカリ性も良好であつた。

第 1 表

硬質板組成(%)			熱間曲げ強度 (kg/cm ²)						熱変形温度 (HDT) (℃)
ユリア 樹脂	塩化ビニ ル樹脂	銅子 酸 液	曲げ弾性率			曲げ強さ			
			23℃	60℃	80℃	23℃	60℃	80℃	
0	75	25	750	106	41	18.1	1.8	1.2	82
5	70	25	768	330	82	18.8	6.0	1.4	85
8	67	25	781	380	110	19.0	7.8	1.7	89
10	65	25	790	391	122	21.1	8.8	1.8	92
13	62	25	822	418	140	21.2	9.2	1.9	100
15	60	25	897	442	153	22.0	10.0	2.2	108

※ ASTM D648 準拠, 2.64 psi

実施例 2

有機鉛系安定剤 3 g、キシレン 10 g、可塑
剤 (DOP) 0 ~ 10 g、乳化剤 0.8 ~ 1.2 g、

(11)

実施例 3

実施例 1 と同じ塩化ビニル樹脂ラテックス固
形分にして 100 g に水溶性ノラミン-ユリア
-フェノール共縮合樹脂 (固形分 70 %) を固
形分まで 23 g 徐々に添加し充分混合する。さ
らに実施例 1 と同様にして作られた溶剤エマ
ルジョンを添加し充分混合する。こうして作ら
れた混合エマルジョンを実施例 1 と同様に約 35
g の銅子酸液マットに含浸し、140℃で25
分間乾燥して素板を製造する。この素板を3枚
重ねて190℃、30 kg/cm²で8分間成形する
と厚さ約 3 mm の硬質板を得る。また、エマル
ジョン中にあらかじめ 0.5 phr の硬化剤を添加し
たものを用いて同様に硬質板を製造した。その
結果を第 3 表に示す。従より明らかに熱的性質
は向上し、硬化剤を添加したものはさらに強度
が上昇する。

実施例 4

例 2 と同じエポキシ樹脂 20 g にイミダゾー
ル系硬化剤 (2 價物) を 4 phr 入れてよく混合

(13)

16 g およびビスフェノールタイプエポキシ
樹脂と化学当量のアミン系硬化剤を混合したも
の 5 ~ 10 g をホモキサ-で約 20 分間乳化
させる。乳化した溶剤エマルジョンを実施例 1
と同じ塩化ビニル樹脂ラテックス固形分 100
g に添加し充分混合する。この混合エマルジ
ョンを約 35 g の銅子酸液マットに含浸させて
80℃で3時間乾燥して素板を製造する。この
素板を3枚重ねて180℃、40 kg/cm²で10
分間成形して銅子酸液 25 g の厚さ約 3 mm の硬
質板を製造する。得られた硬質板の熱変形温度
(HDT) をみると第 2 表の如くなり明らかに
熱的性質の向上が認められた。

第 2 表

エポキシ 樹脂 可塑剤(phr)	エポキシ樹脂(phr)			HDT (℃)
	0	5	10	
0	82	93	95	HDT (℃)
10	62	70	88	

(12)

したものにキシレン 10 g、有機鉛系安定剤 3
g、乳化剤 1.0 g、水 15 g を入れてホモキサ
-で約 20 分間乳化させる。実施例 1 と同じ
塩化ビニル樹脂ラテックス固形分 100 g に乳
化されたエマルジョンを添加して充分混合する。
この混合エマルジョンを実施例 1 と同様にして
銅子酸液に含浸させて100℃で30分間乾燥
し素板を製造した。この素板を3枚重ねて180
℃、20 kg/cm²で10分間成形して厚さ約 3 mm
の硬質板を製造した。この硬質板は無炭化性樹
脂を含まない硬質板に比較して明らかに熱的性
質の向上が認められた。その結果を第 3 表に示
す。

実施例 5

モノマーを含むジブチルフタレートブレン
マ-5 ~ 10 g に 0.3 phr のジクミルパーオキ
サイドを添加してよく混合したものを用いて実
施例 1 と同様の操作で塩化ビニル樹脂エマル
ジョンから素板を製造する。この素板3枚を重ね
て160℃、15 kg/cm²で15分間成形して硬

(14)

4 板を製造した。この熱的性質を第3表に示す。

実施例6

ジアリルフタレート樹脂不飽和ポリエステル樹脂20g、ステレン5g、ジタミルパ-オキサイド0.1gを充分混合したものさらにキシレン10g、安定剤3g、乳化剤1g、水15gを入れてホモミキサ-で約20分間乳化させる。これを実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックスに添加混合し、同様の操作で素板を製造する。この素板3枚重ねて180℃、15kg/cm²で10分間成形して硬質板を製造する。この硬質板の熱的性質を第3表に示す。

実施例7

トリアリルシアメレート20g、ジタミルパ-オキサイド0.1g、キシレン10gをよく混合し、さらに実施例1の樹脂エマルジョンを加えてホモミキサ-で約20分間乳化させる。これを実施例1と同じ塩化ビニル樹脂ラテックスで固形分100gに入れて充分混合し、実施例1と同じ操作で素板を製造する。この素板3枚重

(5)

ねて180℃、20kg/cm²で10分間成形すると厚さ約3mmの硬質板を得る。この硬質板の熱的性質を第3表に示す

第3表

実施例	熱硬化性樹脂	硬質板組成(%)			HDT (℃)
		樹脂分	PVC分	硝子繊維分	
—	なし	0	7.5	2.5	82
3	ノラミン-ユリア-フエノール共縮合物	13	61	26	108
3	〃 十硬化剤	13	62	25	110
4	エポキシ樹脂	15	60	25	101
4	〃	15	60	25	104
5	ジアリルフタレート	4	70	25	85
5	〃	8	65	25	91
6	不飽和ポリエステル	16	60	24	92
7	トリアリルシアメレート	13	62	25	93

代理人 山根製治外1

(5)



6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 横浜市神奈川区三枚町543の7

氏名 伊藤 俊一

横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

井上 陽弘

横浜市港北区高田町1356

株式会社 大日本樹脂研究所内

吉村 彦二

横浜市港北区高田町1356

株式会社 大日本樹脂研究所内

登原 正孝

(2) 特許出願人

住所

氏名

(3) 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝罘平町26 第2文成ビル

氏名 弁護士 梶村 繁

